

JP48069731

Patent number: JP48069731
Publication date: 1973-09-21
Inventor:
Applicant:
Classification:
- international: C25D5/34; C25D5/34; (IPC1-7): C25D5/34
- european:
Application number: JP19710104574 19711224
Priority number(s): JP19710104574 19711224

Report a data error here

Abstract not available for JP48069731

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

公開特許公報

BEST AVAILABLE COPY

(2,000円)

特許願 03

昭和 46 年 12 月 24 日

特許庁長官 謹

発明の名称 キンシクシヨウケンタイ
金属焼結体へのメツキ法

発明者

東京都小平市上水本町 1480 番地

株式会社 日立製作所 武蔵工場内

氏名 大塚 勲一

特許出願人

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所

代表者 駒井 雄一郎

吉山 博吉

代理人

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所 内

電話 東京 270-2111 (大代表)

氏名 (6860)弁理士 小川 勝男

⑩ 特開昭 48-69731

⑪ 公開日 昭48.(1973)9.21

⑫ 特願昭 46-104574

⑬ 出願日 昭46(1971)12.26

審査請求 未請求 (全5頁)

府内整理番号

⑭ 日本分類

6735 42	12 A230・3
2121 41	200D/3
7047 42	12 A12
7108 42	12 A21/
6650 57	59 G4/5

ン焼結体にはそのままでは回路素子の接続が困難であるために、その表面にニッケル、金、パラジウム等のメツキを施すことが行われる。

従来、タンクスチレンを主成分とする金属焼結体へメツキを行なう際には、硝酸、硫酸、希硫酸等の酸にセラミック基板と接触して、金属焼結体表面の酸化被膜を取り除き表面を活性な面にするための前処理を行なつてから、ニッケル、金、パラジウム等のメツキを化学メツキ又電気メツキ法により形成した。しかしながらタンクスチレンを多く含む金属焼結体の表面の金属酸化被膜は上記酸にほとんど溶解しないため完全に取り除くことは難しく、このようにして形成されたメツキ層は焼結体との密着性が悪く、メツキふくれ、はがれ等を生じ、また付着性も悪く一定の厚さ以上のメツキ層が得られなかつた。またメツキ層を置換型化学メツキ法で形成する場合、金属酸化被膜が残存すると置換反応が起らないためメツキ不良となつた。硝酸と希硫酸との混酸で処理すれば金属酸化被膜を取り除くことが可能であるが、この混酸は同時にセラ

明細書

発明の名称 金属焼結体へのメツキ法

特許請求の範囲

セラミック基板上におけるタンクスチレンを主成分とする金属焼結体へのメツキを行なうにあたり、そのメツキ前処理として上記金属焼結体を水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、過酸化水素、過酸化ナトリウム溶液、またはこれらの混合溶液に浸漬して、金属焼結体の表面に活性な面を露出させかかる後メツキ処理を行うことを特徴とする金属焼結体へのメツキ法。

発明の詳細な説明

本発明はセラミック基板上に焼結したタンクスチレンを主成分とする金属体へのメツキ法、特にその前処理法に関するものである。

集積回路のパッケージや配線基板に使用するセラミック基板は、セラミックシート主面上に導体部としてタンクスチレンを主成分とし、これにモリブデン、マンガンを含有する金属を焼付けた金属焼結体が形成されている。このようなタンクスチ

ミック基板をも溶かすためメツキ前処理液として不適であり、メツキの付着性、密着性も悪くまたこれらの酸は劇薬でもあり取扱上、危険性を併なうことが問題となつた。

本発明は上述する従来のメツキ前処理の欠点を解消するためになされたもので、タンクステンを含む金属焼結体の表面に活性な面を露出させるメツキ前処理法を提供し、付着性、密着性の良いメツキ層を得ることを目的とする。

従つて、上記目的を達成するための本発明は、セラミック基板上においてタンクステンを主成分とする金属焼結体へのメツキを行なうに当り、メツキ前処理として上記金属焼結体を水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、過酸化水素水、過酸化ナトリウム溶液またはこれらの混合溶液に浸漬して、焼結体の表面に活性な面を露出させることを要旨とする。

この発明のように焼結体を水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液に浸漬してメツキ前処理を行なうとタンクステン焼結体表面の酸化タンク

以下、本発明を実施例について具体的に説明する。

まずメツキの対象となるセラミック基板の金属焼結体は、普通クリーンシートと呼ばれる未焼結セラミック基板正面に先ずタンクステン、またはこれにモリブデン、マンガン等のごとき耐熱性金属、あるいはそれらの合金を含有する導体ペイントで任意の配線層を印刷的に形成した後、基板ごと還元性雰囲気中にさらして約1600°Cで焼結してセラミック基板と一体化した金属焼結体を形成する。このような金属焼結体の表面に、金、ニッケル、バラジウムのごとき良導電性で化学的に安定な金属のメツキを施すに先がつて、上記金属焼結体表面のタンクステン酸化被膜を取り除くために下記のような前処理を行なう。

メツキ前処理の実施例は、(1)無電解メツキ法によるニッケルメツキの場合、(2)無電解メツキ法によるバラジウムメツキの場合、(3)無電解メツキ法による金メツキの場合及び、(4)電気メツキによるニッケルメツキの場合のそれぞれの前処理の実施

特開・昭48-69731(2)
ステンはそれぞれタンクステン酸ナトリウム、タンクステン酸カリウムとなつて溶解し、表面に活性な金属面が現われる。過酸化ナトリウムは水に溶解すると水酸化ナトリウムと過酸化水素とに加水分解する。従つて過酸化ナトリウム溶液では、タンクステン焼結体表面の酸化タンクステンはタンクステン酸ナトリウムとなつて溶解し、さらに表面に現われた金属面は過酸化水素により酸化され、酸化タンクステンとなつたのちタンクステン酸ナトリウムとなつて溶解する。以上のように過酸化ナトリウム溶液では表面の酸化状態が著しい部分も完全に溶解して除かれるので前処理効果は大きい。水酸化ナトリウムと過酸化水素の混合溶液を使用した場合も全く同様な効果が得られるとはいうまでもない。このような前処理により金属焼結体表面に活性な金属面が現われるのでこの状態でメツキを行えば密着性の良いメツキが得られる。また上記したナトリウム系、カリウム系アルカリ溶液は酸に比して取扱い上の危険も少なく、セラミック基板を溶解することもないである。

例について行なつた。

各実施例の共通のメツキ条件は表1のごとくである。

表 1

メツキ	メツキ浴	温 度	時 間	メツキ厚
(1)無電解ニッケル	市販品	90°C	5分	2μ
(2)無電解バラジウム	・	30°C	30分	0.5μ
(3)無電解金	・	90°C	30分	1μ
(4)電気ニッケル	ワット浴	50°C	20分	1μ

(注) 無電解ニッケルメツキの場合は前処理のあと市販活性化液で処理したのちメツキした。

各実施例では従来の酸処理による前処理と比較して、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、過酸化水素水、過酸化ナトリウムまたはこれらの混合溶液等を使用した本発明による前処理を、処理液の濃度、処理温度、処理時間をいろいろ変化させ表に示した。さらにそれぞれの前処理したものにメツキを施して、その結果を調べてそれぞれ表とした。

メツキ仕上り効果の判定はメツキの付着性と密

着性とIC区別して行ない、付着性の判定はメツキの付かない部分が無かつたものを良とし、その他を不良とし、また密着性の判定は温度900°Cで10分間加熱し、メツキふくれ、はがれが生じなかつたものを良とし、その他を不良とした。

実施例 1

無電解ニッケルメツキ前処理

No.	前処理液	濃度	温度(°C)	時間(分)	メツキの付着性	メツキの密着性
1	NaOH溶液	10g/L	40	15	良	良
		50g/L	✓	15	良	良
		100g/L	✓	10	良	良
		200g/L	✓	10	良	良
		10g/L	60	10	良	良
		50g/L	✓	10	良	良
		100g/L	✓	5	良	良
2	KOH溶液	10g/L	40	15	良	良
		50g/L	✓	15	良	良
		100g/L	✓	10	良	良

No.	前処理液	濃度	温度(°C)	時間(分)	メツキの付着性	メツキの密着性
3	Na ₂ O ₂ 溶液	10g/L	25	15	良	良
		50g/L	✓	10	良	良
		100g/L	✓	5	良	良
		200g/L	✓	3	良	良
		10g/L	40	10	良	良
		50g/L	✓	5	良	良
		100g/L	✓	3	良	良
4	NaOH, Na ₂ O ₂ 混液	NaOH 50g/L	25	10	良	良
		Na ₂ O ₂ 25g/L	✓	5	良	良

No.	前処理液	濃度	温度(°C)	時間(分)	メツキの付着性	メツキの密着性
4	NaOH, Na ₂ O ₂ 混液	NaOH 100g/L	25	5	良	良
		Na ₂ O ₂ 25g/L	✓	40	3	良
5	NaOH, H ₂ O ₂ 混液	NaOH 50g/L	40	10	良	良
		H ₂ O ₂ 1%	✓	10	良	良
		NaOH 50g/L	✓	10	良	良
		H ₂ O ₂ 5%	✓	5	良	良
6	KOH, H ₂ O ₂ 混液	NaOH 100g/L	25	5	良	良
		H ₂ O ₂ 1%	✓	5	良	良
		NaOH 100g/L	✓	5	良	良
		H ₂ O ₂ 5%	✓	5	良	良

No.	前処理液	濃度	温度(°C)	時間(分)	メツキの付着性	メツキの密着性
6	KOH, H ₂ O ₂ 混液	KOH 100g/L	25	5	良	良
		H ₂ O ₂ 1%	✓	5	良	良
7	HCl溶液	50%	25	5	不良	不良
		✓	40	5	不良	不良
8	HNO ₃ , HF混液	HNO ₃ 10%	25	5	不良	不良
		HF 10%	✓	40	3	不良

実施例 2

無電解パラジウムメツキ前処理

No.	前処理液	濃度	温度(°C)	時間(分)	メツキの付着性	メツキの密着性
1	NaOH溶液	50g/L	40	15	良	良
		100g/L	✓	10	良	良
		50g/L	60	10	良	良

M	前処理液	濃度	温度(℃)	時間(分)	メツキの付着性	メツキの密着性
1	NaOH溶液	100g/L	60	5	良	良
2	KOH溶液	50g/L	60	10	良	良
		100g/L	°	5	良	良
3	Na ₂ O ₂ 溶液	50g/L	25	10	良	良
		100g/L	°	5	良	良
		50g/L	40	5	良	良
		100g/L	°	3	良	良
4	NaOH, Na ₂ O ₂ 混液	NaOH 50g/L Na ₂ O ₂ 25g/L	25	10	良	良
		°	40	5	良	良
5	NaOH, H ₂ O ₂ 混液	NaOH 50g/L H ₂ O ₂ 1%	40	10	良	良
		NaOH 100g/L H ₂ O ₂ 5%	40	5	良	良
6	KOH, H ₂ O ₂ 混液	KOH 50g/L H ₂ O ₂ 1%	40	10	良	良

M	前処理液	濃度	温度(℃)	時間(分)	メツキの付着性	メツキの密着性
6	KOH, H ₂ O ₂ 混液	KOH 100g/L H ₂ O ₂ 5%	40	5	良	良
7	HOL溶液	50%	25	5	不良	不良
		°	40	5	不良	不良
8	HNO ₃ , HF混酸	HNO ₃ 10% HF 10%	25	5	不良	不良
		°	40	3	不良	不良

実施例 3

無電解金メツキ前処理

M	前処理液	濃度	温度(℃)	時間(分)	メツキの付着性	メツキの密着性
1	NaOH溶液	50g/L	60	10	良	良
		100g/L	60	5	良	良
2	KOH溶液	50g/L	60	10	良	良
		100g/L	60	5	良	良
3	Na ₂ O ₂ 溶液	50g/L	40	5	良	良

M	前処理液	濃度	温度(℃)	時間(分)	メツキの付着性	メツキの密着性
3	Na ₂ O ₂ 溶液	100g/L	40	5	良	良
4	NaOH, Na ₂ O ₂ 混液	NaOH 50g/L Na ₂ O ₂ 25g/L	25	10	良	良
		°	40	5	良	良
5	NaOH, H ₂ O ₂ 混液	NaOH 50g/L H ₂ O ₂ 1%	40	10	良	良
		NaOH 100g/L H ₂ O ₂ 5%	40	5	良	良
6	KOH, H ₂ O ₂ 混液	KOH 50g/L H ₂ O ₂ 1%	40	10	良	良
		KOH 100g/L H ₂ O ₂ 5%	40	5	良	良
7	HOL溶液	50%	25	5	不良	不良
8	HNO ₃ , HF混酸	HNO ₃ 10% HF 10%	25	5	不良	不良

実施例 4

電気ニッケルメツキ前処理

M	前処理液	濃度	温度(℃)	時間(分)	メツキの付着性	メツキの密着性
1	NaOH溶液	50g/L	40	15	良	良
		100g/L	°	15	良	良
		200g/L	°	10	良	良
		50g/L	60	10	反	良
		100g/L	°	5	良	良
		200g/L	°	5	良	良
2	KOH溶液	50g/L	40	15	良	良
		100g/L	°	15	良	良
		200g/L	°	10	良	良
3	Na ₂ O ₂ 溶液	50g/L	25	10	良	良
		100g/L	°	5	良	良
		200g/L	°	3	良	良
		50g/L	40	5	良	良
		100g/L	°	3	良	良
		200g/L	°	3	良	良

以上の実施例でニッケル、金、パラジウムのメツキ層を付けるそれぞれのメツキ前処理において水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、過酸化水素、過酸化ナトリウム、またはこれらの混合液を使用しそれぞれの処理液濃度、処理温度、処理時間をいろいろ変化させた場合もメツキの付着性、密着性が全て良好であり、本発明によるメツキ前処理が有効であることが証明される。

尚、本発明の説明においてはタンクステンを主成分とする金属焼結体に適用した場合を例として示したが、タンクステン金属板のメツキ前処理においても有効であることは明らかである。

代理人 弁理士 小川勝男

番	前処理液	濃 度	温 度 (℃)	時 間 (分)	メツキ の付着性	メツキ の密着性
4	NaOH, Na ₂ O ₂ 混液	NaOH 50% / L	25	10	良	良
		Na ₂ O ₂ 25% / L				
		"	40	5	良	良
		NaOH 100% / L	25	5	良	良
		Na ₂ O ₂ 25% / L				
		"	40	3	良	良
5	NaOH, H ₂ O ₂ 混液	NaOH 50% / L	40	10	良	良
		H ₂ O ₂ 1 %				
6	KOH, H ₂ O ₂ 混液	KOH 50% / L	40	10	良	良
		H ₂ O ₂ 1 %				
7	HCl 溶液	50 %	25	5	良	不良
		"	40	5	良	不良
8	HNO ₃ , HF 混酸	HNO ₃ 10 %	25	5	不良	不良
		HF 10 %				
		"	40	5	不良	不良

添附書類の目録

(1) 申 訴 内 容 1通
433-01 附 1通
(2) 事 件 任 務 1通
(4) 特 許 図 本 1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発明者
姓 名 東京都小平市上水本町1450番地
住所 株式会社 日立製作所武藏工場内
日本
カナベ トオル
川野辺 徹